

## Válasz Dr. Ispánovity Péter Dusán bírálói véleményére

Köszönöm Bírálómnak, Dr. Ispánovity Péter Dusán-nak értekezésem gondos átolvasását és bírálatát. Örülök, hogy a dolgozatban foglaltakat értékesnek és olvashatónak találta. A bírálatában feltett kérdéseire és megjegyzéseire a következőkben válaszolok.

### **2. fejezet Felületi és határfelületi szegregáció nanoszerkezetű anyagokban**

#### **Kérdés:**

*1. A jelölt a 2.2.1 Diskusszióban bemutat néhány kísérleti eredményt, melyek összhangban állnak a számolásokkal, de kvantitatív összehasonlításra nem adnak lehetőséget. A bemutatott párkölcsönhatásokon és szabadenergián alapuló modell validálására ideálisnak tűnhetnek molekuladinamikai vagy Monte Carlo-típusú szimulációk. Történt-e erre kísérlet az irodalomban valamint hogy látja a jelölt ezen módszerek alkalmazhatóságát a tárgyalt probléma esetén?*

Bírálómnak teljesen igaza van, a számítási kapacitás növekedésével egyre több ilyen típusú szimuláció történik. Ezek előnye, hogy akár pontos kvantitatív becsléseket is képesek adni a vizsgált rendszerek viselkedéséről, ráadásul nemcsak egy, hanem három dimenzióban. Ugyanakkor tudomásom szerint nem egyszerű sem MC, sem MD számításokat végezni polikristályos anyagban, ahol a bemutatott eredmények könnyen reprodukálhatóak lennének. Ráadásul mindkét számolás korrekt elvégzéséhez nagy méretű kristályokat kellene figyelembe venni, ami meglehetősen idő és erőforrásigényes. A <sup>1</sup> munkában a szerző többek között fázisátalakulást és spinodális bomlást is szimulált egy 16 atom oldalélű kristályban. Egyensúlyi számításokhoz használják még pl. a „Khachaturyan’s Onsager” elméletet<sup>2,3</sup>, de ezzel a módszerrel is legfeljebb 2 dimenzióban végeznek számításokat, nem kezelik a polikristályos eseteket, a határfelületek pl. feszültségterek megjelenésével kerülnek be a rendszert leíró egyenletekbe. A dolgozatban bemutatott módszer nem hivatott arra, hogy pontos kvantitatív becsléseket adjon, ahhoz azonban elég jó, hogy gyors áttekintést nyújtson a lehetséges egyensúlyi állapotokról, megmutassa milyen lehet a határfelület közelében a komponensek koncentrációeloszlása.

*2. Az eredmények alapján a 2.3 fejezetben nanokristályos ötvözetek esetén a stabilizált szemcsehatárhányad hőmérsékletfüggése kerül meghatározásra. Ezekben az alkalmazásokban fontos paraméter a szemcsehatár vastagsága, melyet RuAl(Fe) rendszerben  $\delta = 0,25$  nm-nek, míg a nanokristályos Ni(P) ötvözetben  $\delta = 0,1$  nm-nek választ. Mi alapján kerültek meghatározásra ezek az értékek valamint hogyan lehet a szemcsehatár vastagsága kisebb, mint a rácsállandó?*

A szemcsehatár vastagság mindkét esetben (RuAl(Fe) és Ni(P)) az eredeti, általunk kritizált Kirchheim<sup>4</sup> által publikált közleményben szerepel. Ott határ vastagságát a szerző a szemcsehatáron lévő szegregált anyag felületi sűrűségének ( $\Gamma_{oA}$ ) és móltérfogatának  $V_M$  szorzatával számítja:

$$\delta = \Gamma_{oA} V_M$$

A Ni(P) esetén ezek  $\Gamma_{oA} = 1.5 \times 10^{-5}$  mól/m<sup>2</sup> és  $V_M = 6.6 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mól. Ezekből az adatokból kapja a 0.1nm-es értéket. A Bírálómtak teljesen igaza van, a szemcsehatár vastagságát 0.25-0.5 nm közti értéknek szoktuk becsülni.

1 A. Vaugois. *Modélisation de l’influence de la structure des joints de grains sur les phénomènes de ségrégation*. Matériaux. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMR096. tel-01817017v2

2 H. Zapolsky, S. Ferry, X. Sauvage, D. Blavette and L.Q. Chen: *Kinetics of cubic-to-tetragonal transformation in Ni-V-X alloys*; Phil. Mag. **90**, 7–28 (2010), pp. 337–355

3 T. Koyama, T. Miyazaki and ABD EL-AZEAM M. MEBED: *Computer Simulations of Phase Decomposition in Real Alloy Systems Based on the Modified Khachaturyan Diffusion Equation*; Met. Mat. Trans. A **26A** (1995) 2617

4 R. Kirchheim. Acta Mater., 50:413, 2002.

3. A 2.4.1 Diszkusszióban az eredmények alapján különböző lehetséges morfológiák kerülnek tárgyalásra a fázisszeeparáció eredményeként. Hiányoltam viszont az eredmények kísérleti vonatkozásait. Történtek-e kísérleti megfigyelések, melyek igazolnák a szegregáció ilyen jellegű morfológiai hatásait? Ha nem, mi lehet ennek az oka?

A tanszéken nem végeztünk ilyen kísérleteket, sajnos nem voltak meg azok a lehetőségek, melyek szükségesek egy ilyen mérőszorozat elvégzéséhez. Mások azonban vizsgálataik során találtak olyan eseteket, melyeket a modellünk által jóslott morfológiák valamelyikével egyezést mutattak. Proux <sup>5</sup> munkájukban pl. Ni és Ag szimultán leválasztásával 200nm vastag fémréteget filmet készítettek és hőkezelték. A mérések során elvégzett SAXS (kis szögű Röntgen szórás) kísérletek azt mutatták, hogy a leválasztott Ni(0,35) Ag(0,65) filmekben képződött Ni aggregátumok az ezüst mátrixba ágyazottan lemezeket formálnak. A SAXS elemzés ezeket a kétdimenziós aggregátumokat a felülettel párhuzamosan orientált lemezekként azonosította.

Costa <sup>6</sup> és munkatársai  $\text{Fe}_{0,552-x}\text{Cr}_{0,45}\text{Sn}_x$  ötvözetből készítettek nano és makrokristályos mintákat, melyekben a fázisszeeparációt vizsgálták (748K-en) és hasonlították össze. Azt kapták, hogy a nanoszemcsés anyagban a fázisszeeparáció sokkal gyorsabban játszódik le, mint a nagy-szemcsés ötvözetben. A folyamatot Mössbauer-spektroszkópiával követték nyomon. A spektrumokból a mikroszerkezetre is vontak le következtetéseket. A mért eredményeket elmosódott határfelületű, réteges szerkezettel magyarázták.

### **3. fejezet Szilárdtest reakciók többalkotós ötvözetekben**

#### Kérdés:

1. A Kirkendall-jelek felhasadásához, ha jól értem, elengedhetetlen a Kirkendall-sebességtér előjelváltása a diffúziós sávban, ez azonban nem minden diffúziós pár esetén valósul meg. Mi alapján várható az, hogy az említett ötvözetek esetén ez a feltétel teljesül?

A dolgozatban szereplő, a megértést segíteni hivatott ábrák alapján valóban az várható, hogy az egyik feltétel az, hogy a Kirkendall-sebesség a diffúziós zónában előjelet váltson. Ez akkor történhet meg, ha pl. egy A/B, egymásban korlátlanul oldódó anyagokból álló diffúziós pár kontaktusának egyik oldalán az A, másik oldalán a B komponens a gyorsabb. Ekkor ugyanis a határfelületen áthaladva a  $D_A - D_B$  különbség előjelet vált. A dolgozatban bemutatott kritérium azt mutatja, a Kirkendall-sebesség és az eltolódás meghatározása felélelezi az intrinszik diffúziós együtthatók viszonylag széles koncentrációtartományban való ismeretét. Ezek kétalkotós ötvözetek esetén nagyrészt fellelhetők <sup>7</sup>.

2. A 95. oldalon az instabilitási kritériumra egy egyszerű, az öndiffúziós együtthatókat tartalmazó jelöletlen összefüggés kerül levezetésre. Használható-e ez az alfejezetben bemutatott minták esetén?

Az összefüggés az előbbi kérdésre adott válaszban szereplő kritérium alapján került levezetésre, úgyhogy hasznos és mindenképp használható kifejezés.

---

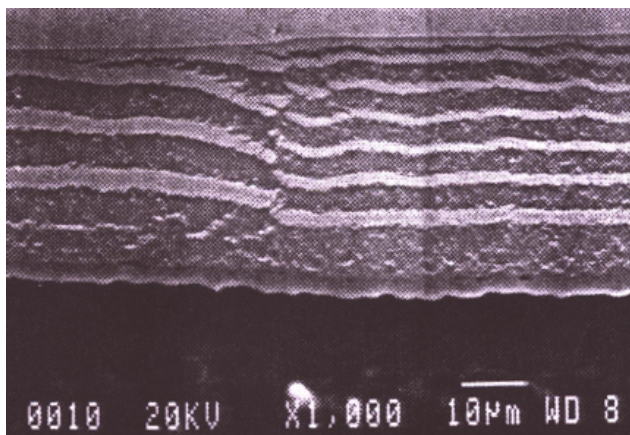
5 Proux O, Mimault J, Regnard JR, Revenant-Brizard C, Mevel B, Dieny B: Structural coherence between phases in Ni<sub>0.35</sub>Ag<sub>0.65</sub> thin films JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER 12 : 17 pp. 3939-3953. , 15 p. (2000)

6 Costa BFO, Le Caer G, Luyssaert B: Mossbauer studies of phase separation in nanocrystalline  $\text{Fe}_{0,55-x}\text{Cr}_{0,45}\text{Sn}_x$  alloys prepared by mechanical alloying J. of All. and Comp. 350 : 1-2 pp. 36-46 (2003)

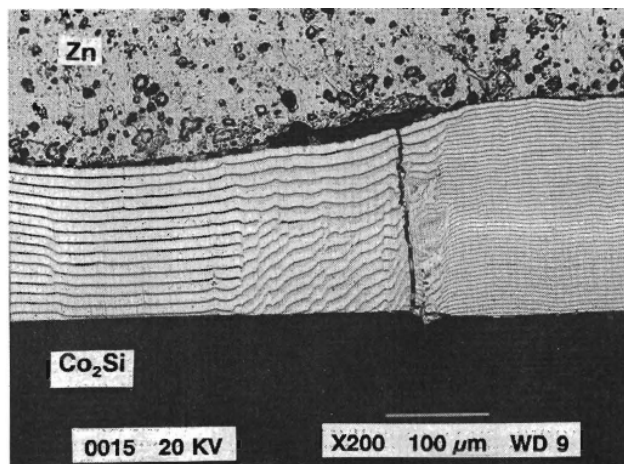
7 Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group 111: Crystal and Solid State Physics, Vol. 26, Diffusion in Metals and Alloys, Springer-Verlag, Berlin, 1990, ISBN 3-540-50886-4, 730 Seiten

3. Vajon mitől függ a mintázatok karakterisztikus hossza (a sávok távolsága)? Történtek-e mérések pl. különböző hőmérsékleten?

Természetesen történtek mérések különböző hőmérsékleten és hőkezelési ideig. A hőmérséklet változtatásának azonban a periodikus szerkezetre drasztikus hatása van. A jelenség gyakorlatilag minden vizsgált rendszer esetében csak egy nagyon szűk, kb. 50-100 fokos hőmérséklettartományban működik. A  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Zn}$  rendszer esetén pl. a legtöbb kísérletet  $390^\circ\text{C}$ -on végezték.  $350^\circ\text{C}$  alatt a rétegnövekedés szabálytalanná válik, ugyan még látható a szerkezet, de megszűnik a periodikusság és a rétegek felszakadoznak.  $450^\circ\text{C}$ -on, a Zn olvadáspontja felett viszont a rétegnövekedés továbbra is periodikus. A hőmérséklet növekedése a periódushosszra nem, csak a teljes rétegvastagságra volt hatással. Nagy nyomás hidrosztatikai nyomást alkalmazva a nyomás növelése a diffúziós zóna teljes szélességét csökkentette, de a hullámhosszra nem volt hatással. Érdekes módon, azonban látni különböző periodicitású tartományokat ugyanabban a mintában (1. és 2. ábra). Erre egy magyarázat lehet pl. hogy a hullámhosszat a diffúziós együttható anizotrópiája befolyásolhatja, ezt azonban mindeddig nem sikerült minden kétséget kizáróan bizonyítani.



1. Ábra:  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{30}/\text{Mg}$  733K 24h(BSE)



2. Ábra:  $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Zn}$ ; 28h 663K (BSE)

#### 4. fejezet Kölcsönös diffúziós vizsgálatok

##### Kérdés:

1. Milyen előzetes megfontolások alapján választotta ki a jelölt a vizsgált diffúziós párokat úgy, hogy a három kapott diffúziós út egy pontban messe egymást?

Az eindhoveni laboratóriumban, ahol ezt a munkát végeztem korábban számos vizsgálatot folytattak a három alkotós Ni-Fe-Cu rendszerben<sup>8,9</sup>. A vizsgálatok során nagyszámú diffúziós utat határoztak meg. Ezen tapasztalatok, valamint a diffúziós utak alapvető törvényszerűségeinek<sup>10,11</sup> ismeretében választott néhány mintasorozat közül került ki a dolgozatban bemutatott példa.

8 K.J. Rönka, A.A. Kodentsov, P.J.J. Van Loon, J.K. Kivilahti, F.J.J. van Loo: *Thermodynamic and Kinetic Study of Diffusion Paths in the System Cu-Fe-Ni*; Met.Mat.Trans. A 27A, 2229 (1996)

9 Ü. Ügaste, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo: *Interdiffusion and Kirkendall-Effect in the Fe-Ni-Cu System*; Solid State Phenomena Vol 72 (2000) pp 117-122

10 K.S. Kirkaldy and D.J. Young: *Diffusion in the Condensed State*, Institute of Metals: London, UK, 1987, pp. 382–90.

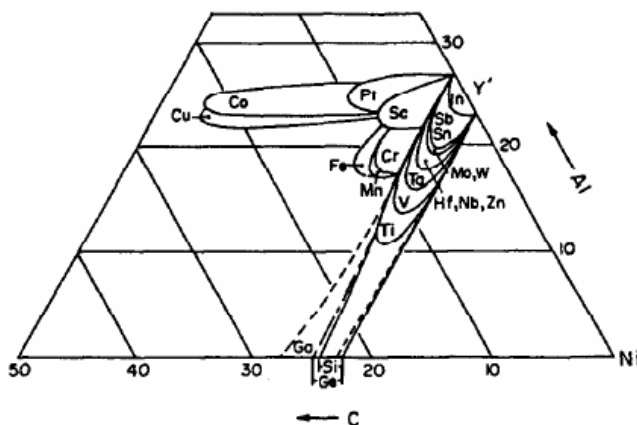
11 J.E.Morrall: *Diffusion Path Theorems for Ternary Diffusion Couples*; Met. Mat. Trans. A 43A pp. 3462-3470

2. Lenne-e elméleti lehetőség az eredmények alapján a kereszteffektusok mértékének meghatározására?

Az itt bemutatott mérések alapján a válaszom egyértelműen nemleges. Úgy gondolom azonban, hogy a mérési pontosság mind az összetétel, mind pedig a termodinamikai faktorok terén az elmúlt évek alatt oly mértékben növekedett, hogy érdemes lenne ezt, vagy ehhez hasonló méréseket megismételni.

3. A 4.12 ábrán látható, hogy a  $Ni_{75}Al_{7}Ge_{18}$  esetén kapott együttható jól illeszkedik a széles hőmérséklettartományra kapott összefüggés görbéjére, mely  $Ni_3Al$ -ra vonatkozik. Miért nincs hatása a Ge tartalomnak az együttható értékére?

A hasonlóság kvalitatív magyarázata a kristályszerkezetben rejlik. Az  $L1_2$  szerkezet a lapcentrált köbös (fcc) szerkezetből származtatható, a többségi Ni atomok az elemi cellát alkotó kocka lapjainak közepén lévő atomi helyeket ( $\alpha$ -alrács), míg a kisebbségi Al, vagy Ge atomok a kocka csúcsait ( $\beta$ -alrács) foglalják el. A többségi atomok  $\alpha$  alrácsa tehát folytonos, vagyis az itt helyet foglaló atomok legközelebbi szomszédjában van többségi atom, így az a saját alrácsán könnyedén diffundál. A kisebbségi atomok legközelebbi szomszédjai azonban mind többségi atomok, vagyis ezek (vakancia mechanizmust feltételezve) nem diffundálhatnak a saját alrácsukon, mozgásukhoz a többségi atomok alrácsát kell használniuk. Az 3. ábrán <sup>12</sup> Ni-Al-C (C a harmadik alkotót jelenti, nem a szenet) háromalkotós állapotábra látható. Az ábra szerint a  $Ni_3Al$  és a  $Ni_3Ge$  korlátlanul oldják egymást, vagyis Ge ugyanazt az alrácsot használja, mint az Al, vagyis a Ge atomok legközelebbi szomszédjai a Ni alrácsban vannak. Emiatt nem érzékeny mérhető módon az Al együtthatója a minta Ge tartalmára, ezért indítottuk a méréssorozatot.



3. Ábra: 1273K-en mért szilárdoldat tartomány a Ni-Al-C háromalkotós fázisdiagramon.

## 5. fejezet A Kirkendall-effektus

### Kérdés:

1. Milyen elméleti megfontolások állhatnak a Kirkendall-sebességprofil 5.1b ábrán bemutatott vázlatos alakjának hátterében? A szimulációk során például a sebesség mindenhol pozitív.

Az Au/Zn rendszerről tudjuk, hogy a  $\beta'$  rendezett fázis (CsCl szerkezet) széles összetétel tartományban létezik (pl. 773 K-en kb. 38.0-57.0 at% Zn). Az is ismert, hogy mindkét komponens diffúziós együtthatója erősen összetételfüggő. Öndiffúziós mérési adatok szerint<sup>13</sup> az Au a

<sup>12</sup> S.Ochiai, Y.Oya, T.Suzuki: *Alloying behaviour of  $Ni_3Al$ ,  $Ni_3Ga$ ,  $Ni_3Si$  and  $Ni_3Ge$* ; Acta Met. **32** 289 (1984)

<sup>13</sup> D. Gupta and D.S. Lieberman. Phys. Rev. B, 4:1070, 1971.

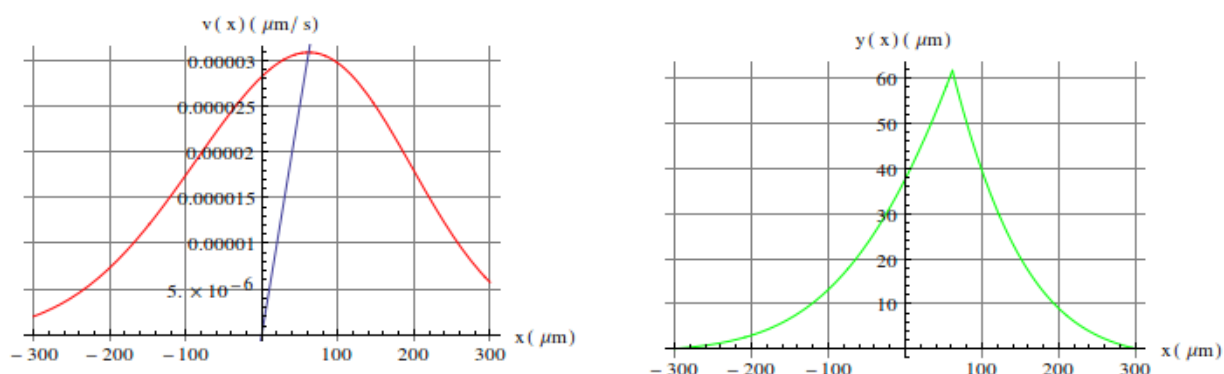
gyorsabban diffundáló komponens a  $\beta'$  - fázis Au-ban gazdagabb oldalán, míg a Zn a gyorsabb a Zn-ben gazdag oldalon. Eszerint a  $\beta'$  -fázisban a Kirkendall-sebesség előjelet vált és a sebességprofil hasonló lesz az 5.1.b ábrán láthatóhoz.

2. Az 5.8 ábra alapján a szimulációból kapott sebességprofil éppen vízszintes az  $y = x$  egyenessel vett metszéspontban. Az értekezés szerint ez stabil Kirkendall-síkot eredményez míg én a korábbi érvelésekből metastabil esetre következtetnék. Mi dönti el ebben az esetben a sík stabilitását?

A szimuláció során az intrinszik diffúziós együtthatók exponenciálisan függtek az ötvözet összetételétől  $\bar{D}_i = D_{i0} \exp(m X_i)$  ( $i=A$  vagy  $B$ ), de a hányadosuk állandó volt. A klasszikus diffúziós megközelítésekből megmutatható<sup>14</sup>, hogy amennyiben az intrinszik diffúziós együtthatók hányadosa állandó, a sebességprofil és az eltolódási görbe maximuma egybeesik a Kirkendall-sík helyével. Ebben az esetben a sebességteret a következő kifejezés adja [7]:

$$v(x) = \tilde{D} \left( \frac{\frac{D_A}{D_B} - 1}{X_A + X_B \frac{D_A}{D_B}} \right) \left( \frac{-1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \exp \left[ - \left( \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right)^2 \right] \right)$$

Az eltolódást a dolgozatban is szereplő 5.1 differenciálegyenletből számíthatjuk. Az eredmények a 4. ábrán láthatóak. A sebességteret mutató ábrán a  $v=x/2t$  egyenes az eredeti határfelületre rakott jelölők sebességét mutatják. Ebben az esetben az eredeti határfelületre rakott jelölők a sebesség görbét annak maximumánál metszik. Látható, hogy a sebesség és az eltolódás maximuma ebben az esetben egybeesik. Ugyanezt mutatja a dolgozat 5.8 ábrája két különböző vakancia forrás/nyelő aktivitás esetén. A klasszikus megközelítésből számított 4. ábrán szereplő görbe az 5.8.a ábrának felel meg, ahol a vakanciakoncentráció egyenletes eloszlású a mintában. Az 5.8.b ábra ettől abban különbözik, hogy a vakanciakoncentráció a kontaktusnál a legnagyobb, onnan kezdve pedig a távolsággal exponenciálisan csökken. Véleményem szerint ez utóbi eloszlás lehet közelebb a valósághoz. A görbékkel a különböző vakancia forrás/nyelő eloszlásból számított sebességtér és eltolódás közti különbségre akartam rámutatni. A diffúziós együtthatókra vonatkozó feltételezés jogosságát pedig az bizonyítja, hogy számos szilárd oldatnál előfordul (FeNi, CuNi, AuCu, AuAg), hogy a hányados egy viszonylag széles koncentrációtartományban állandó.



4. Ábra: A Kirkendall-sebesség és (felül) és a Kirkendall-elmozdulás (alul) egy hipotetikus AB diffúziós rendszerben ( $V_A = V_B$ ) állandó  $=10^{-14} \text{ m}^2$ . Az intrinszik együtthatók hányadosa  $D_A/D_B = 3$ , a diffúziós folyamat időtartama  $10^6 \text{ s}$ . A felső ábrán a vonal a  $v=x/2t$  egyenes.

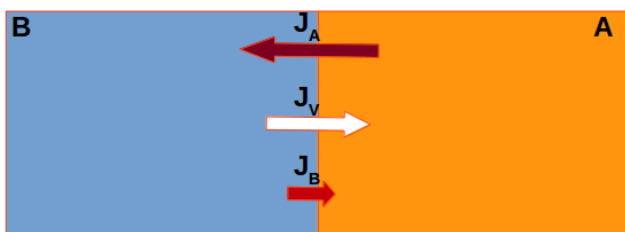
14 J. Philibert. Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.

3. A szimuláció jól írja le a dolgozatban be nem mutatott Ni/Pd rendszer sebességprofilját. Miért nem sikerült vele reprodukálni a bemutatott Au-Zn rendszer viselkedését?

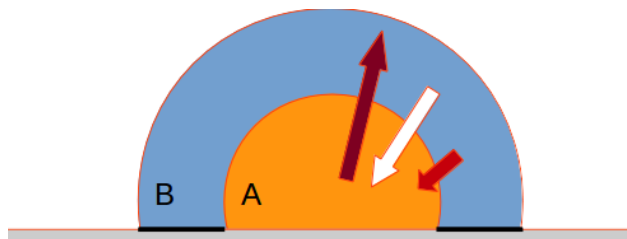
A munka során nem volt célunk az Au-Zn rendszer viselkedését igazolni, a szimuláció során ezt nem tűztük ki. A vizsgálatok elsősorban a vakancia források és nyelők hatását voltak hivatottak bemutatni. A Ni/Pd rendszert azért választottuk, mert rendelkezésünkre álltak a multi-fóliás kísérletekben mért eltolódási adatok, melyeket a szimuláció jóságának igazolására használtuk.

4. A téma 5.3.1 Bevezetőjében a jelölt felveti a folyamat során fellépő mechanikai feszültségek esetleges szerepét. Mivel a felvetés nem kerül megválaszolásra, kérdésem az, hogy van-e szerepe a bemutatott kísérletekben a mechanikai feszültségeknek. Befolyásolja-e a választ a választott film geometria, melyben a feszültségek z irányban relaxálódhatnak ellentétben egy tömbi mintával?

Bírálóm mechanikai feszültségekre vonatkozó kérdése teljesen jogos, az irodalomban mind a mai napig nem teljesen tisztázott probléma. Ahogy a dolgozatban is írtam, a minta geometriája nagyban befolyásolja a diffúzió során felépülő mechanikai feszültségek kialakulását. Erre vonatkozólag a közelmúltban is jelent meg publikáció, ahol gömbi és hengeres geometriát feltételezve intermetallikus fázis létrejöttével is számolnak<sup>15</sup>. A dolgozatban tárgyalt esetről kvalitatíve a következő mondható. Sík geometriában pl. (5. ábra) a különböző atomi áramok egy eredő vakancia áramot indukálnak. Amennyiben a vakancia források és nyelők elég aktívak a diffúziós zónában, a felépülő feszültség a Kirkendall-eltolódás révén relaxálódik. Ebben az esetben a diffúzió Darken-i tárgyalása írja le helyesen a folyamatot. Hengeres, félgömbi, vagy gömbi geometriában azonban egy A/B héjszerkezetet véve nem ilyen egyszerű a kép. Ha pl. a kifelé irányuló anyagáram nagyobb, mint a befelé irányuló (6. ábra), a geometriai kényszerek miatt felépülő feszültségtér, nem tud határeltolódással relaxálni, mint sík geometriában, mert a kényszerek – úgymint a határfelület elmozdulása, félgömb esetén a hordozóhoz való erős tapadás –, ezt nem engedik meg. A félgömb magjában húzó, a héjban nyomó feszültség épül fel. A külső nyomó feszültség az egész felület növelésével, míg a húzó feszültség az üregek kialakulása révén relaxálhat. A mérésorozatban ezen okok miatt olyan kísérleteket terveztünk és végeztünk, melyekben a feszültségek hatását minimalizáltuk. Olyan rendszereket választottunk, ahol nem alakul ki vegyületfázis és nincs moláris térfogatváltozás. A kiszemelt kétalkotós rendszerekben a domináns effektus az irányított vakanciaáram. Arra törekedtünk, hogy a vizsgált rendszerekben az üregképződést amennyire csak lehet a különböző nagyságú és irányú intrinszik atomi áramoknak tulajdoníthassuk, azaz tiszta Kirkendall-üregképződés történjen.



5. Ábra: Sík geometriában a különböző nagyságú atomi áramok révén felépülő feszültség a Kirkendall-eltolódás révén relaxálódhat.



6. Ábra: Gömbi geometriában a felépülő feszültség a kényszerek miatt nem relaxálódhat ugyanolyan módon, mint a sík esetben.

Debrecen, 2020. június 22.

Cserhádi Csaba